PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

06-287553

(43)Date of publication of application: 11.10.1994

(51)Int.CL

C09K C09K 11/80

(21)Application number: 05-100322

(71)Applicant:

FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing:

02.04.1993

(72)Inventor:

ISODA YUJI

(54) ACCELERATED PHOSPHOR AND ITS PRODUCTION

PURPOSE: To improve the accelerated phosphorescence of an accelerated phosphor contg. a known rare earth element and SiO5 (i.e. to increase the amt. of light emitted by accelerated phosphorescence). CONSTITUTION: An accelerated phosphor expressed by the compsn. formula: Y2-xLnxSiO5.yM:zAc [wherein Ln means at least one kind of rare earth element selected from the group consisting of Y, Gd, and Lu; Ac means at least one kind of element selected from the group consisting of Eu, Ce, Sm, and Zr, M means at least one kind of element selected from the group consisting of Al and Mg, and 0<x≤2, 0<y≤1.0, and 0<z≤0.1] is produced.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.03.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3290497

[Date of registration]

22.03.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-287553

(43)公開日 平成6年(1994)10月11日

(51)Int.Cl. ⁵ C 0 9 K	11/79 11/08 11/80	識別記号 CPR CPR		庁内整理番号 9159-4H 9159-4H 9159-4H	FΙ			技術表	示箇所
G03C	1/00	OTK	Α	0100 411					
G 2 1 K	4/00			8607-2G					
					審査請求	未請求	請求項の数2	FD (全	6 頁)
(21)出願番号		特顧平5-100322		(71)出願人					
		77-h - h (1999) 1 7 9 7					マフィルム株式会		
(22)出願日		平成5年(1993)4月2日			(72)発明者		是南足柄市中沼2 5公	IV番地	
					(72/元明有	神奈川リ	947 県足柄上郡開成町 フイルム株式会社		也 富
					(74)代理人		柳川泰男	4-1 1	

(54) 【発明の名称】 輝尽性蛍光体およびその製造法

(57)【要約】

【目的】公知の希土類元素とSiO。とを含む輝尽性蛍 光体の輝尽性を改良する(具体的には輝尽発光量を増大*

[但し、LnはY、Gd及びLuからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素を表わし、またAcはEu、Ce、Sm及びZrからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素を表わし、MはAl及びMgからなる少

*させる)。

【構成】組成式(I):

 Y_{2-1} Ln₁ SiO₅ · yM: zAc ··· (I)

なくとも一種の元素を表わし、そしてx、yおよびzは、それぞれ0 $< x \le 2$ 、0 $< y \le 1$.0、および0 $< z \le 0$.1 の数値を表わす。] で表わされる輝尽性蛍光体とその製造法。

【特許請求の範囲】

* *【請求項1】 組成式(I):

 Y_{2-1} Ln₁ SiO₅ · yM: zAc ··· (I)

(2)

[但し、LnはY、Gd及びLuからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素を表わし、またAcはEu、Ce、Sm及びZrからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素を表わし、MはAI及びMgからなる少なくとも一種の元素を表わし、そしてx、yおよびzは、それぞれ0<x ≤ 2 、0<y ≤ 1 .0、および0<z ≤ 0 .1の数値を表わす。] で表わされる輝尽性蛍光体。

1

【請求項2】 組成式(II):

 Y_{2-1} Ln₁ SiO₅ : zAc ... (II)

[但し、LnおよびAcは上記と同じ意味を表わし、MはAl 及びMgからなる少なくとも一種の元素を表わし、そしてxおよびzは上記と同じ意味を表わし、yは0<y \leq 1.0の数値を表わす。]で表わされる輝尽発光量の増大した輝尽性蛍光体の製造法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、新規な輝尽性蛍光体、 およびその製造法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】従来の放射線写真法に代わる方法とし て、たとえば特開昭55-12145号公報に記載され ているような輝尽性蛍光体を用いる放射線像記録再生方 法が知られている。この方法は、輝尽性蛍光体を含有す る放射線像変換パネル(蓄積性蛍光体シート)を利用す るもので、被写体を透過した、あるいは被検体から発せ られた放射線を該パネルの輝尽性蛍光体に吸収させ、そ ののちに輝尽性蛍光体を可視光線、赤外線などの電磁波 (励起光) で時系列的に励起することにより、該輝尽性 蛍光体中に蓄積されている放射線エネルギーを蛍光(輝 尽発光光)として放出させ、この蛍光を光電的に読み取 って電気信号を得、次いで得られた電気信号に基づいて 被写体あるいは被検体の放射線画像を可視像として再生 するものである。読み取りを終えた該パネルは、残存す る画像の消去が行なわれた後、次の撮影のために備えら れる。すなわち、放射線像変換パネルは繰り返し使用す ることができる。

【0003】上記の放射線像記録再生方法によれば、従来の放射線写真フィルムと増感紙との組合せを用いる放射線写真法による場合に比較して、はるかに少ない被曝線量で情報量の豊富な放射線画像を得ることができるという利点がある。さらに、従来の放射線写真法では一回の撮影ごとに放射線写真フィルムを消費するのに対して、この放射線像変換方法では放射線像変換パネルをくり返し使用するので、資源保護、経済効率の面からも有利である。

【0004】輝尽性蛍光体は、放射線を照射した後、励 50 示す蛍光体としては、僅かな種類のものが確認されてい

※ [但し、LnはY、Gd及びLuからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素を表わし、またAcはEu、Ce、Sm及び2rからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素を表わし、そしてxおよびzは、それぞれ0<x ≤ 2 および0<z ≤ 0 . 1の数値を表わす。]で表わされる輝尽性蛍光体を製造するに際して、その原料組成物の調製に際して、その原料組成物にA1Fz およびMgFz からなる群より選ばれる少なくとも一種のフッ化物を添加することを特徴とする下記組成式(I):

... (1)

起光を照射すると輝尽発光を示す蛍光体であるが、実用 上では、波長が400~900mmの範囲にある励起光 によって300~500nmの波長範囲の輝尽発光を示 すもの一般的に利用される。従来より放射線像変換パネ ルに用いられてきた輝尽性蛍光体の例としては、二価ユ ーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物系蛍光体 20 が挙げられる。放射線像記録再生方法に用いられる放射 線像変換パネルは、基本構造として、支持体とその表面 に設けられた輝尽性蛍光体層とからなるものである。た だし、蛍光体層が自己支持性である場合には必ずしも支 持体を必要としない。輝尽性蛍光体層は、通常は輝尽性 蛍光体とこれを分散状態で含有支持する結合剤とからな る。ただし、輝尽性蛍光体層としては、蒸着法や焼結法 によって形成される結合剤を含まないで輝尽性蛍光体の 凝集体のみから構成されるものが知られている。また、 輝尽性蛍光体の凝集体の間隙に高分子物質が含浸されて 30 いる輝尽性蛍光体層を有する放射線像変換パネルも知ら れている。これらのいずれの蛍光体層でも、輝尽性蛍光 体はX線などの放射線を吸収したのち励起光の照射を受 けると輝尽発光を示す性質を有するものであるから、被 写体を透過したあるいは被検体から発せられた放射線 は、その放射線量に比例して放射線像変換パネルの輝尽 性蛍光体層に吸収され、パネルには被写体あるいは被検 体の放射線像が放射線エネルギーの蓄積像として形成さ れる。この蓄積像は、上記励起光を照射することにより 輝尽発光光として放出させることができ、この輝尽発光 40 光を光電的に読み取って電気信号に変換することにより 放射線エネルギーの蓄積像を画像化することが可能とな

【0005】なお、輝尽性蛍光体層の表面(支持体に面していない側の表面)には通常、ポリマーフィルムあるいは無機物の蒸着膜などからなる保護膜が設けられていて、蛍光体層を化学的な変質あるいは物理的な衝撃から保護している。

【0006】これまでに各種の用途において多数の蛍光 体が見い出されている。しかし、前記のような輝尽性を 示す蛍光体としては、備かな種類のものが確認されてい 3

るのみである。従って、実用上に利用できるレベルの輝 尽性を示す蛍光体の探索は依然として重要である。

【0007】輝尽性を示す蛍光体として下記式:

Y. Lu, Gd2 SiO5 : aA, bB

 $[x+y+z=2, X>0, y\geq 0, z\geq 0$ $\forall x \in S$ はセリウムおよび/またはテルピウムであり、Bはジル コニウムおよび/またはサマリウムであり、2×10-5 < x < 0.02 cases. < x < 0.02 cases. < x < 0.022である]で表わされる蛍光体が特開平2-30069 6号公報に開示されている。また、ジャーナル・オブ・ フィジクス・ディ:アプライド・フィジクス(J. Ph ys. D:Appl. Phys.) 24 (1991) 9*

Y2-x Lnx SiO₅ · yM: zAc

[但し、LnはY、Gd及びLuからなる群より選ばれ る少なくとも一種の希土類元素を表わし、またAcはE u、Ce、Sm及びZrからなる群より選ばれる少なく とも一種の元素を表わし、MはAI及びMgからなる少 なくとも一種の元素を表わし、そしてx、yおよびz t, -2

【0010】組成式(II):

Y2-1 Ln. SiO5 : zAc

··· (II) ×

「但し、LnおよびAcは上記と同じ意味を表わし、M はAI及びMgからなる少なくとも一種の元素を表わ し、そしてxおよびzは上記と同じ意味を表わし、yは 0 < y ≤ 1.0 の数値を表わす。] で表わされる輝尽発 光量の増大した輝尽性蛍光体の製造法。

はLuであることが好ましく、AcはCeとZrとの組 合せであることが好ましい。また、xは1であること が、yは0. 2≤y≤0. 3であることが、そしてz は、 $0.0001 \le z \le 0.05$ であることが好まし .41

【0012】本発明の組成式(I)で表わされる輝尽性 蛍光体は、Y2Os および/またはLn2Os、そして SiO2 および一種もしくは二種以上のAcの酸化物を 目的蛍光体の組成になるように混合し、更にこれらの混 合物に対して1~20重量%(好ましくは3.7~5. 6 重量%) のA 1 F₂ および/またはMgF₂ を加えた 後、この混合物を固相撹拌し、得られた原料組成物を、 例えば電気炉のような焼成炉内で、窒素雰囲気のような 中性雰囲気で焼成することにより得ることができる。焼 成は一般に900~1700℃で行なわれる。焼成時間★

[但し、LnはY、Gd及びLuからなる群より選ばれ

る少なくとも一種の希土類元素を表わし、またAcはE

u、Ce、Sm及びZrからなる群より選ばれる少なく

Y2-x Lnx SiO₅ · yM: zAc

... (1)

なくとも一種の元素を表わし、そしてx、yおよび2 は、それぞれ $0 < x \le 2$ 、 $0 < y \le 1$. 0、及び $< z \le$ 0. 1の数値を表わす。] で表わされる輝尽性蛍光体が とも一種の元素を表わし、MはAI及びMgからなる少 50 得られる。

*97-1002頁には、Y₂ SiO₆ -Ce, Smで表 わされる輝尽性蛍光体を焼成により製造する際に、フラ ックスとしてNH。Fを用いることが記載されている。 [0008]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の希土 類元素とSiOs とを含む輝尽性蛍光体の輝尽性を改良 する(具体的には輝尽発光量を増大させる)ことを目的 とするものである。

[0009]

【課題を解決するための手段】

組成式(I):

... (1)

※ [但し、LnはY、Gd及びLuからなる群より選ばれ る少なくとも一種の希土類元素を表わし、またAcはE u、Ce、Sm及びZrからなる群より選ばれる少なく とも一種の元素を表わし、そしてxおよびzは、それぞ $n0 < x \le 2$ および $0 < z \le 0$. 1の数値を表わす。] で表わされる輝尽性蛍光体を製造するに際して、その原 $z \le 0$. 1の数値を表わす。] で表わされる輝尽性蛍光 20 料組成物の調製に際して、その原料組成物に $A \mid F_z$ お よびMgF2からなる群より選ばれる少なくとも一種の フッ化物を添加することを特徴とする下記組成式 (I):

> Y2-x Lnx SiO₅ · yM: zAc ··· (I)

★は一般に、1~100時間とされる。なお、焼成に際し ては、焼成温度を変えて二工程もしくはそれ以上の工程 で焼成するのが好ましい。そして、二以上の工程で焼成 する場合には、その焼成工程の間に焼成物を一旦粉砕す る工程を加えることが好ましい。即ち、上記のようにし 【0011】組成式(I) および(II) において、Ln 30 て蛍光体原料混合物を一旦焼成したのちその焼成物を焼 成炉から取り出して放冷し、必要により乳鉢、ボールミ ル、チュープミル、遠心ミルなどの通常の粉砕機を用い て微粉末状に粉砕し、更にその粉砕物を電気炉に入れて 再焼成(二次焼成)を行なってもよい。再焼成の際の焼 成温度は1000~1700℃の範囲が適当であり、焼 成時間は0.5~10時間が適当である。

> 【0013】上記の焼成によって粉末状の蛍光体が得ら れる。得られた蛍光体については、必要に応じて更に洗 浄、乾燥、ふるい分けなどの蛍光体の製造における各種 の一般的な操作を行なってもよい。なお、蛍光体は温水 で分解しやすいので洗浄はアセトン、酢酸エチル、エタ ノールなどの有機溶媒で行なう。

【0014】以上に説明した製造法によって、本発明の

組成式(I):

10

【0015】なお、本発明の輝尽性蛍光体は、一般に放射線像変換パネルの形態で用いるので、この放射線像変換パネルについて簡単に述べる。放射線像変換パネルは輝尽性蛍光体層を含むものである。すなわち、上記の本発明の輝尽性蛍光体は、通常は結合剤(パインダ)と混合したのち、これを層状に形成して輝尽性蛍光体層とする。なお、輝尽性蛍光体層は、結合剤を含まないで輝尽性蛍光体の凝集体のみから構成されるもの、あるいは輝尽性蛍光体の凝集体のみから構成されるもの、あるいは輝尽性蛍光体の凝集体の間隙に高分子物質が含浸されている蛍光体層などでもよい。

【0016】次に、蛍光体層が輝尽性蛍光体とこれを分 散状態で含有支持する結合剤とからなる場合を例にと り、放射線像変換パネルを製造する方法を説明する。

【0017】蛍光体層は、次のような公知の方法により支持体上に形成することができる。まず、輝尽性蛍光体と結合剤とを溶剤に加え、これを充分に混合して、結合剤溶液中に輝尽性蛍光体が均一に分散した塗布液を調製する。塗布液における結合剤と輝尽性蛍光体との混合比は、目的とする放射線像変換パネルの特性、蛍光体の種類などによって異なるが、一般には結合剤と蛍光体との混合比は、1:1乃至1:100(重量比)の範囲から選ばれ、そして特に1:8乃至1:40(重量比)の範囲から選ぶのが好ましい。上記のようにして調製された蛍光体と結合剤とを含有する塗布液を、次に、支持体の表面に均一に塗布することにより塗膜を形成する。この塗布操作は、通常の塗布手段、たとえば、ドクタープレード、ロールコーター、ナイフコーターなどを用いることにより行なうことができる。

【0018】支持体としては、従来の放射線像変換パネルの支持体として公知の材料から任意に選ぶことができ 30 る。公知の放射線像変換パネルにおいて、支持体と蛍光体層の結合を強化するため、あるいは放射線像変換パネルとしての感度もしくは画質(鮮鋭度、粒状性)を向上させるために、蛍光体層が設けられる側の支持体表面にゼラチンなどの高分子物質を整布して接着性付与層としたり、あるいは二酸化チタンなどの光反射性物質からなる光反射層、もしくはカーボンブラックなどの光吸収性物質からなる光吸収層などを設けることが知られている。本発明において用いられる支持体についても、これらの各種の層を設けることができ、それらの構成は所望 40 の放射線像変換パネルの目的、用途などに応じて任意に選択することができる。

必要はなく、たとえば、別に、ガラス板、金属板、ブラスチックシートなどのシート上に塗布液を塗布し乾燥することにより蛍光体層を形成したのち、これを、支持体上に押圧するか、あるいは接着剤を用いるなどして支持体と蛍光体層とを接合してもよい。

6

[0020] 前述のように、通常は、蛍光体層の上に保護膜が付設される。保護膜には、セルロース誘導体やポリメチルメタクリレートなどのような透明な有機高分子物質を適当な溶媒に溶解して調製した溶液を蛍光体層の上に塗布することで形成されたもの、あるいはポリエチレンテレフタレートなどの有機高分子フィルムや透明なガラス板などの保護膜形成用シートを別に形成して蛍光体層の表面に適当な接着剤を用いて設けたもの、あるいは無機化合物を蒸着などによって蛍光体層上に成膜したものなどが用いられる。また、有機溶媒可溶性のフッ素系樹脂の塗布膜により形成され、パーフルオロオレフィン樹脂粉末もしくはシリコーン樹脂粉末を分散、含有させた保護膜であってもよい。

【0021】なお、得られる画像の鮮鋭度を向上させることを目的として、放射線像変換パネルを構成する上記各層の少なくとも一つの層が励起光を吸収し、輝尽発光光は吸収しないような着色剤によって着色されていてもよく、独立した着色中間層を設けてもよい(特公昭54-23400号公報参照)。

【0022】上記の方法により、支持体上に、組成式 (1)の輝尽性蛍光体とこれを分散状態で含有支持する 結合剤とからなる蛍光体層が付設されてなる放射線像変 換パネルを製造することができる。

[0023]

【実施例】

[実施例1] 酸化イットリウム (Y2 O2) 6.070 4g(0.02688モル)、酸化ルテシウム(Lu2 O3) 10.6982g(0.02688モル)、二酸 化ケイ素 (SiO₂) 3.2304g (0.05376 g), CeO2 0. 0092g (0. 0000538+ ル)、および硝酸ジルコニウム (Zr (NO₃) 4・5 H₂ O) 0. 0231g (0. 0000538モル)か らなる混合物に、これに対して約5重量%となる量(1 g)のMgF2を添加したのち、この原料混合物をボー ルミルで充分に混合した。次いで、この混合物を石英ポ ートに充填してチューブ型電気炉に入れ、窒素雰囲気中 にて1300℃で24時間焼成(一次焼成)した。次い で、この焼成物を電気炉から取りだして、乳鉢で粉砕し たのち、再度石英ポートに充填してチューブ型電気炉に 入れ、窒素雰囲気中、1400℃にて4時間焼成(二次 焼成)した。二次焼成の後、石英ポートを電気炉から取 り出して窒素雰囲気中で室温まで冷却した。得られた焼 成物を粉砕した後、篩にかけた。このようにして、本発 明のYLuSiOs ・0. 27Mg:0. 001Ce,

7

【0024】 [実施例2] 実施例1において、 MgF_2 を $1gOAlF_3$ に替えた以外は同様な方法により、本発明のYLuSiOs ・ 0. 20Al: 0. 001C e, 0. 001Zrを得た。

【0025】 [比較例1] 実施例1において、 MgF_2 を添加しなかった以外は同様な方法により、比較用のY $LuSiO_5:0.001Ce,0.001Zr$ を得た。

【0026】 [比較例2] 実施例1において、 MgF_2 を $1goNH_4$ Fに替えた以外は同様な方法により、比 10 較用のYLuSiOs: 0.001Ce, 0.001Z rを得た。

【0027】 [比較例3] 実施例1において、 MgF_2 を1gOLiFに替えた以外は同様な方法によって、比較用の $YLuSiO_5 \cdot 0$. 67Li:0. 001Ce, 0.001Zrを得た。

【0028】 [比較例4] 実施例1において、MgF2を1gのNaFに替えた以外は同様な方法によって、比*

*較用のYLuSiOs ・0.40Na:0.001C e, 0.001Zrを得た。

【0029】 [比較例5] 実施例1において、MgF2を1gのNa2 SiF6 に替えた以外は同様な方法によって、比較用のYLuSiO6・0. 18Na・0. 088Si: 0.001Ce, 0.001Zrを得た。

【0030】 [蛍光体の評価] 上記の各蛍光体に40K VpのX線を30mRにて30秒間照射したのちHe-Neレーザー光(633nm)を照射して励起し、蛍光体から放射された輝尽発光をフィルター(背色透過のバンドパスフィルター)を通して光電子増倍管で受光することにより、蛍光体の輝尽発光輝度を測定した。輝尽発光のピークはいずれも410nmであった。この輝尽発光ピークの高さに基づいて、各蛍光体の輝尽発光強度を測定した。得られた結果を相対値にまとめて表1に示す

[0031]

表 1

	蛍光体組成	輝尽発光量(相対値)			
実施例					
1	YLuSiO ₅ ·Mg:Ce, Zr	2.28			
2	YLuSiO ₅ ·A1:Ce, Zr	2.70			
比較例					
1	YLuSiO₅ :Ce, Zr	1.00			
2	YLuSiO₅ : Ce, Zr	1.04			
3	YLuSiO ₆ ·Li:Ce, Zr	0.96			
4	YLuSiO₅ ·Na:Ce, Zr	0.80			
5	YLuSiO₅ ·Na·Si:Ce,	Zr 0.62			

なお、表 1 において蛍光体の組成式は簡略化して記載した。

【0032】実施例1のYLuSiO。・0.27Mg:0.001Ce,0.001Zrの輝尽発光スペクトルと輝尽励起スペクトルを、それぞれ図1と図2に示す。

【0033】次に放射線像変換パネルの製造例を示す。 [参考例1] 蛍光体層形成材料として、実施例1で得た 輝尽性のYLuSiO6・Mg:0.001Ce,0. 0012r蛍光体356g、ポリウレタン樹脂(住友パイエルウレタン(株) 製デスモラック4125) 15.8 g、ピスフェノールA型エポキシ樹脂2.0gをメチルエチルケトンートルエン(1:1)混合溶媒に添加し、プロペラミキサーによって分散し、粘度25~30PSの塗布液を調製した。この塗布液をドクターブレードを用いて下塗り付ポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布した後、100℃で15分間乾燥させて、蛍光体 層を形成した。

【0034】次に、保護膜形成材料として、フッ素系樹脂:フルオロオレフィンーピニルエーテル共重合体(旭硝子(株)製ルミフロン LF100)70g、架橋剤:イソシアネート(住友パイエルウレタン(株)製デスモジュール24370)25g、ピスフェノールA型エポキシ樹脂5g、およびシリコーン樹脂微粉末(KMP-590、信越化学工業(株)製、粒子径1~2μm)10gをトルエンーイソプロピルアルコール(1:1)混合溶媒に添加し、塗布液を作った。この塗布液を上記のようにして予め形成しておいた蛍光体層上にドクタープレートを用いて塗布し、次に120℃で30分間熱処理して熱硬化させるとともに乾燥し、厚さ10μmの保護膜を設けた。以上の方法により、放射線像変換パネルを得た。

[0035]

用いて下塗り付ポリエチレンテレフタレートフィルム上 【発明の効果】本発明のA1および/またはMgが添加に強布した後、100℃で15分間乾燥させて、蛍光体 50 された蛍光体は、それらを添加しないで製造した蛍光体

(6)

特開平6-287553

Q

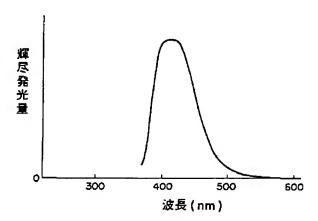
に比べて、輝尽発光量が顕著に増大する。 【図面の簡単な説明】

【図1】YLuSiO5 · 0. 27Mg: 0. 001C

e, 0. 0012rの輝尽発光スペクトルである。 【図2】YLuSiOs ・0. 27Mg:0. 001C e, 0. 0012rの輝尽励起スペクトルである。

10

【図1】



【図2】

